

(54) CYLINDER SLEEVE MATERIAL MADE OF SINTERED ALLOY HAVING HIGH RIGIDITY

- (11) 61-64851 (A) (43) 3.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-186276 (22) 7.9.1984
 (71) TEIKOKU PISTON RING CO LTD (72) KAORU NOZAKI
 (51) Int. Cl. C22C38/00//C22C33/02,F02F1/00

PURPOSE: To manufacture cylinder sleeve providing high air tightness, superior wear resistance, rigidity, by composing cylinder sleeve of Fe sintered body contg. specified quantities of C, P, S.

CONSTITUTION: In manufacturing cylinder sleeve used for internal combustion engine, $\leq 10\mu$ fine powdery Fe-P, ≤ 325 mesh graphite powder and ≤ 250 mesh S powder are added to ≤ 150 mesh atomized iron powder, further suitable quantity of Zn stearate as admixture is added, then these are mixed thoroughly. The mixed powder is press molded to cylinder sleeve state, and sintered at $\geq 1,160^\circ\text{C}$ in reducing atmosphere. Cylinder sleeve consisting of, by weight 0.5~1.5% C, 0.1~0.6% P, 0.1~0.5% S and the balance Fe, having 6.7~7.3g/cm³ density, 5~15% porosity of spheroidized independent pore therein, gas sealing property, wear resistance comparable or above with material made by melting can be manufactured with inexpensive Fe sintered material.

(54) NON-AGING COLD ROLLED STEEL SHEET FOR PRESS FORMING HAVING EXTREMELY LOW ANISOTROPY IN PLANE

- (11) 61-64852 (A) (43) 3.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-182751 (22) 3.9.1984
 (71) KAWASAKI STEEL CORP (72) SUSUMU SATO(2)
 (51) Int. Cl. C22C38/12

PURPOSE: To manufacture the titled steel sheet also having superior r value and elongation, by decreasing contents of P, S, N in ultralow C steel slab, and adding specified quantities of Nb, Al thereto.

CONSTITUTION: Continuously cast steel or ingot steel having the following compsn. is manufactured in production of cold rolled steel sheet for press forming superior in deep drawability, bulging property, used to automobile outer sheet, etc. Namely, ultralow C steel ingot contg. $<0.006\%$ C, $<0.2\%$ Si, 0.05~0.40% Mn, $<0.02\%$ P, $<0.02\%$ S, $<0.01\%$ N, $\leq 0.1\%$ and more than 1.8 N%, acid soluble Al, and Nb under $\log(\text{Nb}\%/c\%)>1$ while satisfying $(\text{Nb}\% - 8 \times \text{C}\%)<0.02\%$ is hot rolled, annealed and cold rolled to manufacture steel sheet, and is used. Cold rolled steel sheet having low C, N contents while fixing C, N by Nb, Al, small anisotropy in plane and superior press formability is obtd.

(54) BASE MATERIAL FOR PIPE PARTS AND ITS MANUFACTURE

- (11) 61-64853 (A) (43) 3.4.1986 (19) JP
 (21) Appl. No. 59-186874 (22) 6.9.1984
 (71) TOSHIBA CORP (72) MICHIIHIKO INABA(3)
 (51) Int. Cl. C22C38/18,C21D6/00,C21D8/00

PURPOSE: To manufacture a steel plate suitable as a base material for pipe parts such as a shadow mask, etc. of a color image receiving tube by bringing an Ni-Cr compound alloy steel ingot to hot rolling, annealing, cold rolling, annealing and adjusting rolling by specified conditions, and straightening and annealing it as necessary.

CONSTITUTION: A billet of an alloy steel containing 25~45wt% Ni and 0.3~10wt% Cr is worked to a plate material by hot rolling, picked, and thereafter, cold rolling and annealing are repeated, and the final cold rolling is executed by $>40\%$ cold rolling rate. Subsequently, it is annealed at a temperature of 500~1,200°C in a vacuum atmosphere, and thereafter, its adjusting rolling is executed by $>30\%$ rolling rate, and also straightening and annealing are executed at a temperature of 800°C or below as necessary. As for a steel base material obtained in this way, $\geq 80\%$ of its organization is austenite, its crystal particle size has a particle size of 8~12 prescribed by JIS-GO551, its coefficient of thermal expansion is small, and it is excellent in an etching property and a forming property, and suitable for a shadow mask, an inner shield, a frame, a bimetal, etc., in a color image receiving tube.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-64853

⑬ Int.Cl.⁴

C 22 C 38/18
C 21 D 6/00
8/00

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

7217-4K
7730-4K
7047-4K

⑭ 公開 昭和61年(1986)4月3日

審査請求 有 発明の数 2 (全7頁)

⑮ 発明の名称 管内部品用素材とその製造方法

⑯ 特 願 昭59-186874

⑰ 出 願 昭59(1984)9月6日

⑱ 発 明 者 稲 葉 道 彦 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者 藤 原 鉄 雄 川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内
⑱ 発 明 者 関 東 正 治 姫路市余部区上余部50番地 株式会社東芝姫路工場内
⑱ 発 明 者 大 竹 康 久 深谷市幡羅町1丁目9番2号 株式会社東芝深谷ブラウン管工場内

⑲ 出 願 人 株 式 会 社 東 芝 川崎市幸区堀川町72番地

⑳ 代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

管内部品用素材とその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) Fe を主成分とし、25～45wt%のNi、0.3～10wt%のCr、および不可避不純物を含有した合金からなり、この合金のJIS-G0551で規定されるところの結晶粒度を8～12に設定してなることを特徴とする管内部品用素材。

(2) 合金は、オーステナイト組織を80%以上形成したものである特許請求の範囲第1項記載の管内部品用素材。

(3) 25～45wt%のNi、0.3～10wt%のCr、残部Feおよび不可避不純物を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、最終冷延を圧延率40%以上で行い、500～1200℃の温度範囲で焼鈍処理し、その後、圧延率30%以下で調整圧延してJIS-G0551で規定されるところの結晶粒度を8～12に設定した合金からなる管内部品用素材を製造してなることを特徴とする管内部品用素材の製造方法。

法。

(4) 最終冷延の圧延率は、80%以上である特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

(5) 調整圧延は、圧延処理の後、800℃以下で逆取り焼鈍を行って終了するものである特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

(6) 管内部品用素材をなす金属は、80%以上のオーステナイト組織を形成したものである特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

(7) 管内部品用素材は、カラー受像管におけるシャドウマスク、インナーシールド、フレーム、バimetall等の管内部品の形成素材となるものである特許請求の範囲第3項記載の管内部品用素材の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は、例えばカラー受像管に用いられるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、バimetall等の管内部品を成形性良く製造可能な管内部品用素材とその製造方法に関する。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

カラー受像管のシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、パイメタル等の所謂管内部品は、従来よりエッチング性、および成形性が良く、また電子ビームの反射軽減に寄与する酸化膜をその表面に形成し易い、リムド鋼やA&Kルード鋼等を素材として形成されている。然し乍ら、近時各種のニューメディアに対応するべく、カラー受像管の高品質化、つまり表示画像の所謂見易さや極細かさが必要され、上述したリムド鋼やA&Kルード鋼にて構成されるシャドウマスク、フレーム、インナーシールド、パイメタル等を用いるには不具合が生じてきた。

すなわち、カラー受像管の動作時には、上記各部材の温度が30～100℃に上昇し、例えばその熱膨張によるシャドウマスクの成形形状に歪みに起因した、所謂ドーミングが生じる。この結果、シャドウマスクと蛍光面との間の相対的位置関係にずれが生じ、ピュリティードリフト(PD)と称される色ずれが発生する。特に高品位カラー受像

管では、前記シャドウマスクの開孔径およびその開孔ピッチが非常に小さいので、その相対的ずれ量の割合が大きくなり、上述したリムド鋼やA&Kルード鋼を素材とする管内部品では実用に耐えなくなる。

そこで従来、この種の管内部品を形成する素材として、熱膨張係数の小さいNi-Fe合金、例えばアンパー(38Ni-Fe)を用いることが、例えば特公昭42-25448号、特開昭50-58977号、特開昭50-68650号等により提唱されている。ところが、この種のNi-Fe合金は熱伝導性が悪く、蓄熱し易いことのみならず、通常のシャドウマスク球面から電子銃側への凹み、所謂スプリングバックを生じ易い。またシャドウマスクの開孔をエッチング形成した際、開孔径のむらを生じ易い。

すなわち、上記スプリングバックは、その素材の0.2%耐力値との間で、例えば第1図に示すような相関関係を有している。そしてこの0.2%耐力値が低い程、スプリングバックが小さくなり、その成形性が良くなる。逆に上記0.2%耐力が20

kg/mm²以上になると、その成形が非常に困難となる。

そこで従来、上記素材の0.2%耐力を下げるべく、1000℃以上で真空焼鈍したり、或いは100～200℃の範囲で管内部品を成形加工することが試みられている。更にはそのエッチング性を高める為に、種々の方法が試みられている。しかし、いずれの場合も前記リムド鋼やA&Kルード鋼等のエッチング性や成形性には及んでいないのが実状である。この為、カラー受像管の高品位化を図るには限界があった。

〔発明の目的〕

本発明はこのような事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、リムド鋼やA&Kルード鋼よりも熱膨張率が低く、またこれらの各鋼に近い良好なエッチング性と成形性を有する管内部品用素材とその製造方法を提供するものである。

〔発明の概要〕

本発明は、Feを主成分とし、25～45wt%の

Ni、0.3～10wt%のCr、および不可避不純物を含有し、JIS-G0551で規定されるところの結晶粒度を8～12に設定して、80%以上のオーステナイト組織を形成した合金を、カラー受像管におけるシャドウマスク、インナーシールド、フレーム、パイメタル等の管内部品を形成する為の管内部品用素材としたことを特徴とするものである。

またこのような管内部品用素材を、25～45wt%のNi、0.3～10wt%のCr、残部Feおよび不可避不純物を合金を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、最終冷延を圧延率40%以上、好ましくは80%以上で行い、500～1200℃、好ましくは900～1100℃で焼鈍処理し、その後、圧延率30%以下、好ましくは20%以下で調整圧延し、必要に応じて逆取り焼鈍を加えて結晶粒度が8～12となる管内部品用素材を製造するようにしたものである。

ここで、上記Niの組成量を25～45wt%としたのは、その熱膨張係数を $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下にする

為であり、Niの添加量が上記範囲を外れると、本発明が目的とする熱膨張率の低い管内部品用素材が得られなくなる。更にNiの添加量が45wt%を超えると、その0.2%耐力の増加が生じ、その成形性が大幅に劣化する。同時にその耐酸化性の向上によって、通常その表面に施される黒化処理が著しく困難となる。

またエッチング性に関しても、Ni量が多くなると微細エッチングが困難となり、そのエッチング孔の内壁が所謂ガサ穴となったり、エッチング液中へのNiの多量の溶け込みによって、そのエッチング速度の低下を招く等の問題が生じる。

またCrは、前述した結晶粒度8~12の管内部品用素材にエッチングをし、多数の穴の開いたフラットマスクを得た後の焼鈍工程において重要な役割を果たす。即ち一般に、36Ni-Fe合金にCrを添加し、再結晶温度以上で焼鈍しない場合、その室温での0.2%耐力の増大を招き、例えばシャドウマスクとしての効率を保つことが困難となり、Crの添加によって、その素材の高強度化が図ら

れるだけである。しかし本発明の如くCrを添加した36Ni-Fe合金に特定の焼鈍処理を施した場合、その0.2%耐力の減少量は、Crが無添加の36Ni-Fe合金に比較して著しく多くなる。つまり素材に含まれるCrは、その焼鈍工程において素材の0.2%耐力を大きく減少させる上で重要な作用を呈する。

ところで、Crの添加量が0.3wt%未満であると、Cr無添加の36Ni-Fe合金と同様に焼鈍温度を1200℃と高くしても、その0.2%耐力が20kg/mm²以下になることはない。またその添加量が10wt%を超えた場合、熱膨張係数が 90×10^{-7} /℃以上となり、色ずれの原因となるので高精密度カラー受像管への採用には不適当である。またCrの添加量が10wt%を超えた場合、その表面にCr₂O₃の保護膜が形成され易く、表面黒化速度の低下を招く等、黒化処理に不都合を生じる。尚、Cr量は低膨脹性、エッチング性、および腐蝕中の低クロム化を考慮した場合、1~4wt%とすることが好ましい。

第2図は本発明に係る素材である、Crを6wt%添加した36Ni-Fe合金の焼鈍温度に対する0.2%耐力の变化を特性A1、およびCrを3wt%添加した36Ni-Fe合金の焼鈍温度に対する0.2%耐力の变化を特性A2として示すもので、特性Bは比較の為に示したCr無添加の36Ni-Fe合金における焼鈍温度に対する0.2%耐力の变化である。この図に示されるように、その0.2%耐力は、室温においては本発明に係る管内部品用素材の方が高いが、500℃以上で焼鈍すると従来のものに比較してその0.2%耐力が十分低くなる。例えば1000~1200℃で真空焼鈍した場合、本発明に係る管内部品用素材の0.2%耐力は、12kg/mm²となるが、従来のCr無添加のものにあっては、その0.2%耐力が22kg/mm²程度と大きい。従ってこのことから、前記Crの添加が焼鈍時における0.2%耐力の低減に大きく寄与していることがわかる。尚、このCrと同様な作用を呈するものとしてMnがある。従ってCrの一部をMnにて置換することも可能である。

また第3図は本発明に係る管内部品用素材を用いて形成されたフラットマスクを水中で900℃で焼鈍した時の0.2%耐力の变化特性Cと、その熱膨張係数の变化特性Dとを、Crの添加量をパラメータとして示したものである。この図からも、Crの添加量を0.3~10wt%とすれば、その焼鈍によって0.2%耐力を20kg/mm²以下に抑え得ることがわかる。

尚、従来、管内部品用素材の高強度化を目的として36Ni-Fe合金にCrを添加する例として特開昭59-59861号等がある。しかし、低耐力化を図るべく工夫は全くなされてなく、その素材は単に高強度なだけであり、0.2%耐力の低減は図られていない。更に後述するように、結晶粒度や組織も定めておらず、結局エッチング性の向上を図るべき工夫はなされていない。このような点を考慮すると、本発明に係る管内部品用素材とは全く異なっていると云える。

一方、この種の管内部品用素材としては、そのエッチング性が優れていることが重要であり、素

材自体の介在物が少ないこと、つまり清浄性に優れた、結晶粒度が均一で、その板厚や成分分布が素材全体に亘って均一であることが要求される。このうち上記板厚や成分分布の均一性は圧延技術の進歩によって解決され、また介在物の存在はその不可避成分を極力少なくすることによって解消することができる。

従って、管内部品用素材のエッチング性で問題となるのは、その結晶粒度と金属組織の均一性であると云える。

しかして、本発明では25~45wt%のNi、0.3~10wt%のCr、残部Feおよび不可避不純物を含む合金を溶解し、これに圧延・焼鈍を施した後、最終冷延を圧延率40%以上、好ましくは80%以上で行った後、500~1200℃、好ましくは900~1100℃で焼鈍処理し、その後圧延率30%以下、好ましくは20%以下で調整圧延し、必要に応じて亜取り焼鈍を加えて結晶粒度が8~12となるようにしている。尚、結晶粒度が8に満たない場合には、その粒径が粗大化して、例えば第4図(b)に示

すようにエッチングによって穴の開かない部分が生じる。また結晶粒度が12を超えた場合、その微細化した結晶粒に起因して第5図のエッチング孔の断面図に示すようにエッチングによって開口形成された孔の内壁に欠け部分が生じ、所謂ガサ穴となる。これ故、実用的にはその結晶粒度を8~12にして第4図(a)に示すように均一な孔を形成可能なようにすることが必要である。好ましくは上記結晶粒度が9~11となるように調整する方がよい。ちなみに前記冷延を圧延率40%以下で行うと、金属組織が揃い難くなり、また8~12の結晶粒度となることもない。また前記焼鈍を500℃以下で行うと、再結晶しないのでその結晶粒度を調整することができなくなり、1200℃以上で焼鈍した場合にはその粒径が大きくなり過ぎる不具合がある。つまりエッチング性を確保する上で、上記焼鈍の温度範囲を上述したように規定することが必要である。従って、上述したようにして素材を製造することが望ましい。

また管内部品用素材をなす金属に、フェライト、

マルテンサイト、オーステナイト等の組織がそれぞれ存在すると、これらの各組織のエッチング速度が異なることから、孔づまり等が生じる虞がある。これ故、一般的には単一組織化することが望ましいが、その単一組織化処理が困難であることがあるので上記オーステナイト組織が80%以上を占めるようにすれば実用上十分である。具体的には前述した製造方法によって管内部品用素材の結晶粒度を8~12とし、且つオーステナイト組織が80%以上となるように調整圧延することによって、第4図(a)に示す如き形状性に優れた所謂きれいな孔をエッチング処理によって効果的に得ることが可能となる。尚、この調整圧延に関して、その圧延率を30%より大きくすると、金属の集合組織が崩れることから好ましくない。

(発明の効果)

かくして本発明によれば、所定のNi-Fe系合金にCrを添加して、その0.2%耐力を低減し、且つその成形性を改善すると共に、その結晶粒度と金属組織を調整してエッチング性を改善してい

るので、シャドウマスク等を製作する素材として多大な効果を奏することができる。しかも従来の36Ni-Fe合金のように、高温で真空焼鈍を行う必要がなくなり、温間プレスする等の手間がなくなる。そして1200℃以下の焼鈍によって、十分にその成形加工が可能となり、またエッチング処理時間の短縮化を図って均一なエッチング孔を得ることが可能となる。

また熱膨張係数も $90 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ 以下であり、従来のA2キルド鋼やリムド鋼に比較して小さくすることが可能となる。これ故、色ずれの少ないカラー受像管を容易に実現することが可能となる等の効果が奏せられる。

更には、その表面の黒化処理においても、例えば $\text{Ni}_x\text{Cr}_y\text{Fe}_{1-x-y}\text{O}$ 等のうち密で黒化度の高い黒色酸化膜を容易に形成することが可能となる等の効果が奏せられる。

(発明の実施例)

次に本発明の実施例につき説明する。

[実施例-1]

先ず、36% Ni と Fe を主成分とし、Cr を 8wt% 含み、附随的成分として C を 0.005wt%、Si を 0.01wt%、および P と S とをそれぞれ 0.001wt% づつ含む合金のインゴットを真空溶解で作製した。次にこのインゴットを繰返し熱延した後、酸洗して1次および2次冷延を施した。この処理における圧延率は80%とした。

しかる後、箱型の焼鈍炉において、 10^{-4} torr、800℃で上記圧延処理された素材を焼鈍した後、圧延率10%で調整圧延を行った。この調整圧延によって、JIS-G0551に規定される結晶粒度が10のオーステナイト組織を有する管内部品用素材を得た。

このようにして製作された管内部品用素材を用いて、次のようにしてシャドウマスクを製作した。

先ず、素材の両表面にフォトレジストを塗布し、これを乾燥した後、その両面にスロット或いはドット形状の基準パターンを形成したフィルムを密着させて、前記フォトレジストを露光・現像した。この現像によって未露光部分のフォトレジストが

溶解除去される。しかる後、残されたフォトレジストをバーニングして硬化させた後、塩化第二鉄溶液でエッチング処理し、その後その残存レジストを熱アルカリによって除去してシャドウマスクの原版となるフラットマスクを製作した。

このフラットマスクを箱型の真空加熱炉に入れ、 10^{-4} torr、1000℃の雰囲気中で焼鈍し、歪取りとその加工性の改善を行った後、この焼鈍後のフラットマスクをレベラーに通して板歪を除去し、同時に成形工程におけるストレッチャーストレインを減少させた。尚、この真空焼鈍は、フラットマスク中の溶存C量の減少と、その結晶粒度の粗大化による0.2%耐力の低減を目的として行った。これによってその後のプレス成形の容易化を図った。

次に上記フラットマスクをプレス成形して、所定の曲面を有するシャドウマスクを得た。この際、0.2%耐力が小さく、その成形性が極めて良好で、スプリングバックが生じないことが確認された。同時にシャドウマスクの幅方向および長手方向の特性が均一であり、特性の所謂ばらつきに起因す

る成形性不良の発生がないことも確認された。

その後、上記シャドウマスクをトリクロロエチレンの蒸気で洗浄し、700℃に保持された連続黒化炉で20分間加熱して、密着性の良い黒化膜を厚み1.5 μ m成長させてシャドウマスクを完成させた。
[実施例-2, 3]

36% Ni と Fe を主成分とし、Cr を 3wt% または 8wt% 含み、附随的成分として C を 0.05wt%、Si を 0.02wt%、および P と S とをそれぞれ

0.001wt% づつ含む合金のインゴットを準備した。しかる後、この合金インゴットを用いて上記[実施例-1]と同様にしてシャドウマスクを形成した。

この実施例においても、スプリングバックが発生することがなく、その成形性が極めて良好であることが確認された。

次表は、36Ni-4Cr-Fe の結晶粒度を前述した実施例に示されるようにして、JIS-G0551における8~12に調整した本発明に係る管内部品用素材(試料)①、②について、その

エッチング性と成形性について示したものである。尚、比較例として示した試料③は、

36Ni-4Cr-Fe の結晶粒度を調整していないものであり、また試料④は、圧延を施して結晶粒度を細かくしたもので、いずれもエッチング性が悪い。更に試料④では、多少ではあるがソリが生じることが確認された。

No.	結晶粒度	金属組織	エッチング性	成形性
①	10	100%	良	良
②	11	95%	良	良
③	7	77%	不良	良
④	12	95%	やや不良	良

尚、上記表において、金属組織はX線回折法によって測定されたオーステナイト組織の割合を示しており、エッチング性の良否はそのマスク面において99%以上の開孔があり、その孔内壁がガサ穴になっていない場合を良、99%以上の開孔があっても、その孔内壁がガサ穴になっている場合

にはやや不良としている。また成形性については、エッチング加工したフラットマスクを真空中で1100℃で焼鈍した後、これを成形したときのスプリングバックが20 μ m以下のものを良としている。

この表に示されるように本発明に係る管内部品用素材によれば、そのエッチング性と共に、その成形性をも良好なものとすることができ、その効果は多大である。またNiを25~35wt%、Coを1~7wt%含み、残部をFeとした合金にCrを加えるようにしても同様な効果が奏せられる。つまり、Coを加え、熱膨張係数を更に小さくした材料は、Co無添加の場合よりも0.2%耐力が2~5kg/mm²程度高く、成形性が悪くなる。従って、Crの添加によって熱膨張率を大きくすることなしに、上記0.2%耐力を低下させる本発明に係る素材は非常に有用であると云える。

尚、ここではシャドウマスクの形成を例に説明したが、本発明に係る管内部品用素材を用いてカラー受像管のインナーシールドやフレーム、バイメタル等を製作することも可能である。その他、

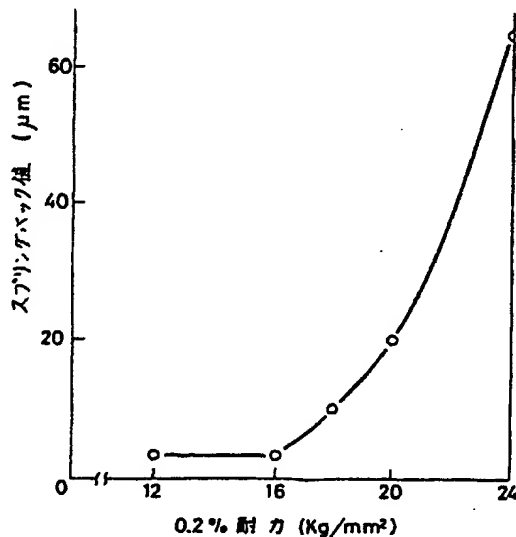
本発明はその要旨を逸脱しない範囲で種々変形して実施することができる。

4. 図面の簡単な説明

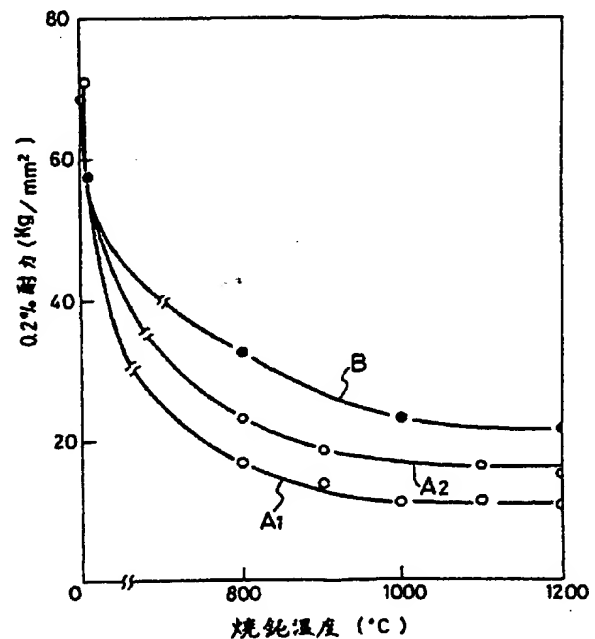
第1図は0.2%耐力とスプリングバックとの関係を示す図、第2図は焼鈍温度に対する0.2%耐力の変化を示す図、第3図はCrの添加量に対する熱膨張係数と0.2%耐力の変化を示す図、第4図および第5図はエッチング性について説明する為の図である。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

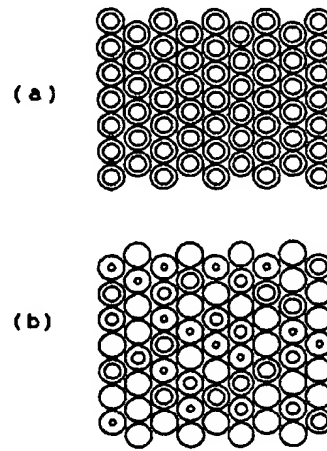
第1図



第2図



第 4 図



第 5 図



第 3 図

